

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年1月9日 (09.01.2003)

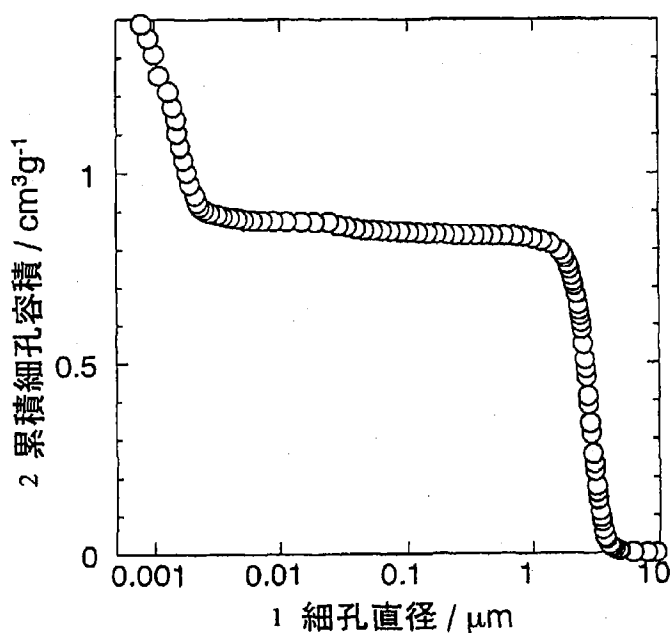
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/002458 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 33/12 (NAKANISHI, Kazuki) [JP/JP]; 〒606-0806 京都府京都市左京区下鴨夢倉町64-10 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06536
- (22) 国際出願日: 2002年6月28日 (28.06.2002) (74) 代理人: 筒井 知 (TSUTSUI, Satoru); 〒812-0011 福岡県福岡市博多区博多駅前3丁目30番15号ライオンズマンション博多906号 Fukuoka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ:
特願2001-197717 2001年6月29日 (29.06.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 和樹

(54) Title: METHOD FOR PREPARING INORGANIC POROUS MATERIAL

(54) 発明の名称: 無機系多孔質体の製造方法



1...PORE DIAMETER/μm

2...CUMULATIVE PORE VOLUME/cm³ g⁻¹

(57) Abstract: A method for preparing an inorganic porous material combining meso pores having a narrow pore diameter distribution and macro pores controlled precisely, which comprises dissolving an amphiphilic substance as a template component in a solution containing a catalyst component for a sol-gel reaction, adding to the resultant solution an inorganic low molecular weight compound having a hydrolyzable functional group, to prepare a starting solution, forming a gel containing a solvent-rich phase to be converted to a macro pore from the starting solution by the sol-gel method, removing a solvent by drying, and then removing the template component by thermal decomposition or the like.





(57) 要約:

狭い細孔径分布から成るメソ細孔に加えて、精密に制御されたマクロ細孔を併せ持つ無機系多孔質体を製造する方法が開示されている。鑄型成分として両親媒性物質をゾルーゲル反応触媒成分を含む水溶液に溶かし、それに加水分解性の官能基を有する無機低分子化合物を添加して得られる出発溶液から、マクロ細孔となる溶媒リッチ相を含むゲルをゾルーゲル法によって作製し、ついで乾燥によって溶媒を除去し、さらに熱分解などにより鑄型成分を除去する。

明 細 書

無機系多孔質体の製造方法技術分野

- 5 この発明は無機系多孔質材料の新規な製造方法に関する。この発明の製造方法は、クロマトグラフィー用充填剤、血液分離用多孔質体、吸湿剤用多孔質体、消臭等低分子吸着用多孔質体あるいは酵素担体および触媒担体用多孔質体等の製造に好適に利用される。

背景技術

- 10 上述したような用途に用いられる多孔質材料としては、従来より、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体等の有機ポリマーよりなるものと、シリカゲル等の無機系材料から成るものがよく知られており、一般に、カラム状に充填して用いられる。

- 15 有機系の材質で構成されたカラムは、低強度のために耐圧性が低い、溶媒により膨潤・収縮してしまう、加熱殺菌が不可能である等の難点がある。従って、特に高温での操作によって生産性を上げようとする場合、こうした難点がない無機系のもの、特にシリカゲルが、汎用されている。

- 20 一般にシリカゲル等の無機質多孔体は、液相反応であるゾルーゲル法によって作製される。ゾルーゲル法とは、よく知られているように、加水分解性の官能基を有する無機低分子化合物を出発物質とし、ゾルーゲル反応、すなわち、加水分解とその後の重合（重縮合）反応により、最終的に無機低分子化合物から酸化物の凝集体や重合体を得る方法一般のことを指す。出発物質となる無機低分子化合物としては、金属アルコキシドが最もよく知られており、このほか、金属塩化物、カルボキシル基や β -ジケトンのような加水分解性の官能基を持つ金属塩もしくは
- 25 は配位化合物、さらには金属アミン類等が挙げられる。

多孔質材料を各種担体等として利用する場合には、孔の表面に担持されて機能を発現する物質の大きさに依存した、最適の中心細孔径とできるだけ狭い細孔径

分布とが必要である。従って、ゾルーゲル法によって得られる多孔質体についても、ゲル合成時の反応条件を制御することによって、細孔サイズを制御する試みがなされてきた。

- 特に、近年多くの研究者によって界面活性剤やブロック共重合体などいわゆる
- 5 両親媒性物質（より厳密には、両親媒性物質が自己組織化して形成された分子集合体）を鑄型成分として共存させてゾルーゲル法による多孔質体を合成することにより、ナノメートル領域の細孔構造を高い精度で制御することができると報告されている。しかし、ゾルーゲル法で得られる従来の多孔質体は、通常ナノメートル領域の細孔（いわゆるメソ細孔）のみを有し、その形態は多くの場合粉末や
- 10 薄膜および不規則な粒子状である。塊状材料が得られる場合にも、より大きいスケールの細孔構造（いわゆるマクロ細孔）が同時に制御されている例は見当たらない。

- また、アミド系の共存物質を用いたり、ケイ素アルコキシドからシリカゲルを製造する場合には塩基性触媒のもとでゾルーゲル反応を行うことにより、平均細
- 15 孔径を大きくできることが知られているが、これらの材料はせいぜい中心細孔径20ナノメートル以下の細孔のみを持ち、しかもおもに細孔径の小さい側へ広がった分布を示す。

- 上述したようなナノメートル領域の細孔（メソ細孔）のみから成る多孔質材料は、一般に、細かく粉碎したり粉碎物を結着させた状態で充填して、フィルター
- 20 や担体材料等として使用される。すなわち、被処理物質（移動相としてのガスまたは液体）は、粉碎物の充填や結着によって生じる多孔体粒子間の隙間を通過してメソ細孔内に導入されて該多孔質材料の所定の機能が発揮される。しかし、それらの隙間は一般に不規則である上、十分な多孔性を供しないことが多いため所望の効果が得られないこともある。ナノメートル領域の細孔（メソ細孔）への外部
- 25 からの目的物質の接触が促進されるような多孔性の集合状態や、そのような条件を満足するマクロ細孔構造をもつ塊状試料を得ようとする場合には、煩雑で長時間を要する成形プロセスが要求される。

本発明の目的は、狭い細孔径分布から成るメソ細孔に加えて、精密に制御されたマクロ細孔も併せ持つ無機系多孔質体を製造することのできる新しい製造方法を提供することにある。

発明の開示

- 5 本発明者は、両親媒性物質を鑄型成分として共存させてゾルーゲル法により無機系多孔質体を製造するに当って、ゾルーゲル転移と相分離過程が同時に起こるようにすることにより上記の目的が達成されることを見出した。

かくして、本発明に従えば、下記の各工程を含むことを特徴とする、メソ細孔に加えてマクロ細孔を併せ持つ無機系多孔質体の製造方法が提供される。

- 10 (i) ゾルーゲル反応触媒成分を含有する水溶液に、鑄型成分として両親媒性物質を溶かして均一溶液を調製する工程、
- (ii) 該均一溶液に、加水分解性の官能基を有する無機低分子化合物を添加しゾルーゲル反応を行わせて、溶媒に富む溶媒リッチ相と、ゾルーゲル反応により前記無機低分子化合物から生成した無機酸化物重合体であって、前記両親媒性物質
- 15 から成る鑄型成分の表面上に固着した無機酸化物重合体に富む骨格相とから成る、連続した3次元網目構造のゲルを形成する工程、
- (iii) 該ゲルを乾燥して前記溶媒リッチ相から溶媒を蒸発除去することによりマクロ細孔を形成する工程、および
- (iv) 乾燥後のゲルから熱分解または抽出により前記鑄型成分を除去すること
- 20 により前記骨格相内にメソ細孔を形成する工程。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1においてゾルーゲル反応工程の後に溶媒を蒸発除去して得られた構造体の走査電子顕微鏡写真を示す。

第2図は、実施例1で得られた多孔質体の走査電子顕微鏡写真を示す。

- 25 第3図は、実施例1で得られた多孔質体の水銀圧入法および窒素吸着法による細孔分布曲線を示す。

第4図は、実施例2および3で得られた多孔質体の水銀圧入法および窒素吸着

法による細孔分布曲線であり調製温度が 40℃の場合を示す。

第 5 図は、実施例 2 および 3 で得られた多孔質体の水銀圧入法および窒素吸着法による細孔分布曲線であり調製温度が 60℃の場合を示す。

第 6 図は、実施例 2 および 3 で得られた多孔質体の水銀圧入法および窒素吸着法による細孔分布曲線であり調製温度が 80℃の場合を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の無機系多孔質体の製造方法の特徴は、両親媒性物質を鑄型成分として共存させてゾルーゲル法により無機系多孔質体を製造するに際して、ゾルーゲル転移と相分離とが同時に起こるように反応条件を調整することにより、後の乾燥工程によりマクロ細孔を形成し得る溶媒リッチ相と、後の熱分解または抽出工程により内部にメソ細孔を形成し得る骨格相とから成るゲルを調製する工程を含むことにある。これに対して、両親媒性物質を鑄型成分として共存させてゾルーゲル法による多孔体を合成する従来の方法に従えば、既述のように、得られる多孔体はメソ細孔のみを有するものであった。これは、従来の方法においては、鑄型成分の表面で局所的に早期に酸化物重合体が形成されて沈澱し系から分離してしまうからであると考えられる。

なお、本発明において用いられる「マクロ細孔」および「メソ細孔」という語は、よく知られた IUPAC による提唱に従って定義されるものとする。すなわち、マクロ細孔とは直径が 50 ナノメートル (nm) 以上の細孔を指称し、また、メソ細孔とは、マクロ細孔とミクロ細孔 (直径 2 ナノメートル以下) との中間、すなわち、直径が 2~50 ナノメートルの範囲にある細孔を指称し、本発明によって得られる多孔質体は、一般に、直径が 2~10 ナノメートル程度のメソ細孔を中心として狭い細孔分布を有する。

本発明の原理は、背景技術に関連して既述したようなゾルーゲル法により低分子化合物から酸化物の重合体を生成し得るものとして知られた各種の無機化合物に適用することができるが、本発明の方法が特に好ましく適用されるのは、多孔質体を構成する無機酸化物重合体が、シリカおよび／または有機官能基含有シロ

キサン重合体の場合である。

本発明に従いシリカやシロキサン重合体から成りメソ細孔とマクロ細孔とを併せ持つ多孔質体を製造するには、ゾルーゲル反応工程を少なくともその反応初期において酸性領域で行い、且つ、該ゾルーゲル反応において触媒成分を含有する

5 水の量が反応系中のシリカ 1.0 g (無水シリカ換算重量として) に対して 2.0~40.0 g の範囲にあるように反応条件を調整することが必要であり、これによって、ゾルーゲル転移と相分離が同時に起こり、溶媒リッチ相と骨格相とから成るゲルが生成する。

更に詳述すれば、両親媒性物質を鋳型としてゾルーゲル反応によりシリカを主

10 成分とする多孔質体を製造する場合、酸性、中性、塩基性いずれの触媒条件においても鋳型成分による大きさの揃ったメソ孔を得ることができることは従来より知られているが、本発明に従い溶媒リッチ相と骨格相に分離したゲルを作製するためには、均質な加水分解およびゲル形成を起こすことが容易な酸性領域での反応が必要である。あるいは反応溶液内部からの均質な反応によって、反応初期に

15 酸性であった液性を徐々に塩基性に変化させて（例えば、反応溶液中に尿素を添加しておき、この尿素が徐々に加水分解してアンモニアを発生するようにする）均質な加水分解とゲル形成を誘起しても良い。すなわち、ゾルーゲル反応は、加水分解による結合部位（重縮合反応部位：代表的には水酸基）の生成と、該結合部位を介する重縮合反応によるゲル形成とから成るものであるが、酸性領域では

20 加水分解反応が促進されて多くの重縮合反応部位が形成され、この多くの部位を介して均質に重縮合反応（ゲル形成）が起こるものと考えられる。これに対して、ゾルーゲル反応初期から塩基性であると重縮合反応の方が促進されて不均質なゲル形成が誘起されてしまう。ゾルーゲル反応の触媒成分としては、塩酸、硝酸、硫酸等の鉱酸および酢酸、クエン酸などの有機酸、またはアンモニア、アミン類

25 などの弱塩基類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強塩基類を挙げることができるが、液性の調整が重要な因子であるのでこれらの物質に限定されない

また、本発明に従いシリカやシロキサン重合体から成りメソ細孔に加えてマク

ロ細孔を併せ持つ多孔質体を得るには、ゾルーゲル反応における水の量も重要な因子であり、反応系中のケイ素原子 0.0167 モル（無水シリカ換算重量として 1.0 g）に対して、触媒成分を含む水の量として、2.0~40.0 g、好ましくは 3.0~20.0 g、より好ましくは 4.0~10.0 g となるようにする。水の量が多いと重合度が充分にあがらない重合体が水中に沈澱してしまい均一なゲルができない。事実、両親媒性物質を鑄型成分として共存させるゾルーゲル法によるが、メソ細孔しか有しない多孔質体を製造する従来の方法においては、上記のように定義される水の量は、一般に 50 g 以上であり、100 g 以上とするものも多い。

以上のようにして、本発明においては、ゾルーゲル転移と相分離とが実質的に同時に起こるようにゾルーゲル反応工程を調整することにより、溶媒（水）に富む溶媒リッチ相と酸化物重合体に富む骨格相とから成るゲルが生成され、この生成は、沈澱を生じることなく溶液が白濁することによって確認される。この生成物は、暫く熟成する（必要に応じて僅かに加温する）と固化するので、これを乾燥および熱分解（または抽出）に供することにより目的の多孔質体を得られる。

かくして、本発明の方法に従いメソ細孔とマクロ細孔を併せ持つ無機質多孔質を製造するには、先ず、ゾルーゲル反応触媒成分を含有する水溶液に鑄型成分として両親媒性物質を溶かして均一溶液を調製する。この均一溶液に、加水分解性の官能基を有する無機低分子化合物を添加して、ゾルーゲル反応を行うと、上述したように、溶媒リッチ相と骨格相とに分離したゲルが生成する。

溶媒リッチ相は、マクロ細孔に対応する直径を有する 3 次元網目状に連続した相であり、このことは、後述のように乾燥によって溶媒を除去した後の構造体を電子顕微鏡によって観察することにより確認できる（第 1 図参照）。

骨格相は、ゾルーゲル反応により無機低分子化合物から生成した無機酸化物重合体に富み、やはり連続した 3 次元網目構造の相である。この相は、鑄型成分と成る両親媒性物質（厳密には、両親媒性物質が自己組織化して形成された分子集合体）の表面に固着して形成されているものであり、このことは、後に鑄型成分（両親媒性化合物）を除去すると、該骨格相の内部に細孔（メソ細孔）が形成さ

れていることから確認できる（第2図参照）。すなわち、酸化物重合体は、表面に水酸基を有し、この部分が両親媒性物質のプロトン受容部分と強く引力相互作用することによって、鑄型成分が溶液中で形成する自己組織化構造をゲル網目の中に転写することができる。

- 5 ゾルーゲル反応の生成物（ゲル）が固化した後、適当な熟成時間を経た後、乾燥によって溶媒を除去すると、溶媒リッチ相の占めていた空間が連続貫通したマクロ細孔となる。次いで両親媒性物質から成る鑄型成分を熱分解あるいは抽出除去すると、鑄型成分の自己組織化した構造によって形成されたナノメートル領域の大きさの揃った細孔（メソ細孔）が得られる。
- 10 本発明の方法において鑄型として用いられる両親媒性物質として好ましいのは、四級アンモニウム塩等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含むカチオン性界面活性剤もしくは非イオン性界面活性剤から成る界面活性剤、または親水部と疎水部をもつブロック共重合体であり、具体的な例としては、ハロゲン化アルキルアンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、エチレンオキシド
- 15 ープロピレンオキシドーエチレンオキシドブロック共重合体などが挙げられるが、これらに限られるものではない。本発明において用いられる両親媒性物質は、界面活性剤や上記のブロック共重合体のように反応溶液に均一に溶解するものが好ましい。また、既述の説明から理解されるように、本発明における両親媒性物質は、鑄型成分としてナノメートル領域の細孔（メソ細孔）の径を整える働きに加えて、マクロ細孔となる溶媒リッチ相を持つ構造を生じさせる共存物質としての働きを兼ね備えた成分である。鑄型成分の量として望ましいのは、反応系中のケイ素原子 0.0167 モル（無水シリカ換算重量として 1.0 g）に対して、0.5～5.0 g、より望ましくは 1.0～3.0 g、さらに望ましくは 1.5～2.5 g である。
- 20 また、本発明において用いられる加水分解性の官能基を有する無機低分子化合物

- 25 物としては、背景技術に関連して既述したような金属アルコキシドをはじめとする各種の金属化合物が適用可能であるが、本発明の特に好ましい態様に従い、シリカから成る多孔質体を製造する場合においては、シリカ源としてケイ素アルコ

- キシドの単量体および低分子重合体（オリゴマー）が好適に使用される。また、有機官能基含有シロキサン重合体（有機・無機ハイブリッド）から成る多孔質体を製造する場合には、そのような有機・無機ハイブリッド源として、少なくとも1つのケイ素-炭素結合を含むケイ素アルコキシドの単量体および低分子量重合体、あるいは2つ以上のケイ素原子間を1つ以上の炭素が架橋している構造の化合物（ビストリアルコキシシリルアルカン類）を用いることができる。なお、シリカと有機官能基含有シロキサン重合体とを組み合わせることで本発明の無機系多孔質体を製造することもできる。

実施例

- 以下に本発明の特徴を更に明らかにするため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1 :

- まずカチオン性界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム（アルキル鎖の炭素数 16、東京化成(株)製、）1.10 g を 1 mol/L 硝酸水溶液 9.0 g に溶解し、得られた均一溶液にテトラメトキシシラン 5.15 g を攪拌下で加えて加水分解反応を行った。この場合、触媒成分を含有する水の量は、シリカ 1.0 g 当たり、4.43 g である。数分攪拌したのち、得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約 120 分後に溶液の白濁に引き続いて固化した。

- 固化した試料をさらに数時間熟成させ、ついで 60℃において溶媒を蒸発させて除去した。得られた構造体の走査顕微鏡写真を第 1 図に示す。図に示されるように、3次元網目状のマクロ細孔（図中、黒い部分）と骨格相（図中、白い部分）とが形成されていることが分かる。

- 乾燥後のゲルをそののち 100℃/h の昇温速度で 650℃まで加熱した。これによって、非晶質シリカよりなる多孔質体を得た。得られた多孔質体中には中心孔径 3 μm (=3000nm) 程度の揃った貫通孔（マクロ細孔）と太さ約 2 μm のゲル骨格（骨格相）が3次元網目状に絡み合った構造で存在していることが電子顕微鏡（第 2 図）および水銀圧入測定（第 3 図）によって確かめられた。そして、そ

の貫通孔の内壁（骨格相の内部）に直径 3 nm 以下の細孔が多数存在し、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有していることが、窒素吸着測定（第 3 図）によって確かめられた。

実施例 2：

- 5 まず両親媒性物質であるエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドブロック共重合体 (E020-P070-E020、平均分子量 5800、アルドリッチ) 2.10 g を 1 mol/L 硝酸水溶液 10.0 g に溶解し、得られた均一溶液にテトラメトキシシラン 5.15 g を攪拌下で加えて加水分解反応を行った。この場合、触媒成分を含有する水の量は、シリカ 1.0 g 当たり 4.93 g である。数分攪拌したのち、得られた
- 10 透明溶液を密閉容器に移し、 40°C の恒温槽中に保持したところ約 120 分後に溶液の白濁に引き続いて固化した。

固化した試料をさらに数時間熟成させ、ついで 60°C において溶媒を蒸発させて除去し、そののち $100^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で 650°C まで加熱した。これによって、非晶質シリカよりなる多孔質体を得た。

- 15 得られた多孔質体中には中心孔径 $3\ \mu\text{m}$ ($=3000\text{nm}$) 程度の揃った貫通孔と太さ約 $2\ \mu\text{m}$ のゲル骨格が 3 次元網目状に絡み合った構造で存在していることが電子顕微鏡および水銀圧入測定によって確かめられた。そして、その貫通孔の内壁に直径 3nm 付近に分布の中心を持つ細孔が多数存在し、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有していることが、窒素吸着測定によって確かめられた。その細孔分布を第 4
- 20 図に示す。

実施例 3：

- まず両親媒性物質であるエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドブロック共重合体 (E020-P070-E020、平均分子量 5800、アルドリッチ) 2.10 g を 1 mol/L 硝酸水溶液 10.0 g に溶解し、得られた均一溶液にテトラメトキシシ
- 25 ラン 5.15 g を攪拌下で加えて加水分解反応を行った。数分攪拌したのち、得られた透明溶液を密閉容器に移し、 60°C および 80°C の恒温槽中に保持したところそれぞれ約 60 分後および 40 分後に溶液の白濁に引き続いて固化した。

- 得られた多孔質体中には、60℃で得られた試料には中心孔径 $1\ \mu\text{m}$ ($=1000\text{nm}$) 程度の揃った貫通孔と太さ約 $1\ \mu\text{m}$ のゲル骨格が、80℃で得られた試料には中心孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ ($=200\text{nm}$) 程度の揃った貫通孔と太さ約 $0.2\ \mu\text{m}$ のゲル骨格が、それぞれ3次元網目状に絡み合った構造で存在していることが電子顕微鏡および水銀圧入測定によって確かめられた。細孔分布の測定結果を第5図および第6図に示す。

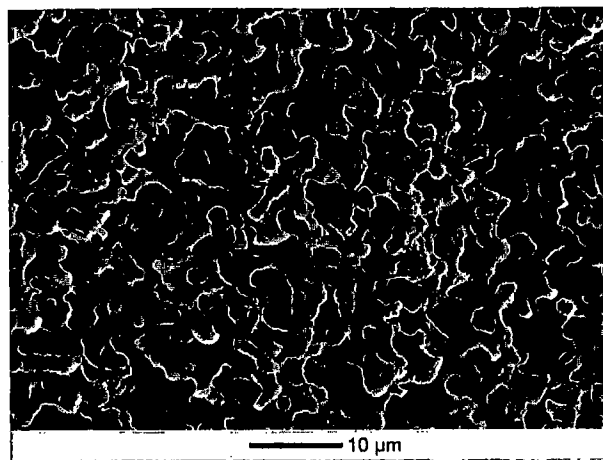
産業上の利用可能性

- 以上のように本発明によれば、所望の細孔分布に制御された多孔質体を製造することができる。しかも本発明によって得られる多孔質体は、マクロ細孔とメソ細孔との二重気孔構造の多孔質体であることから、筒内に粒子を充填してなる充填型カラムの充填剤としてのみならず、それ自体でカラムとなる一体型カラムとしても適用可能である。

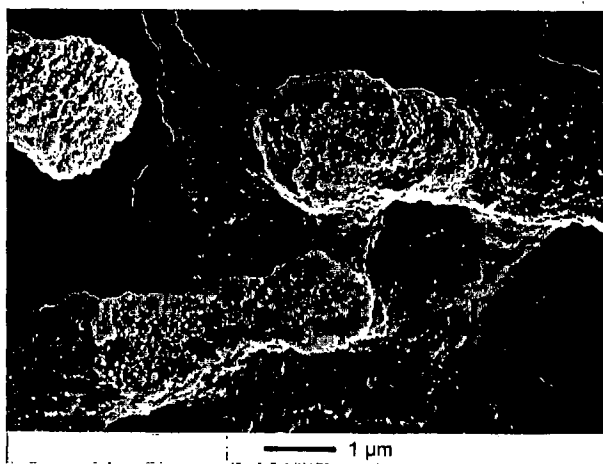
請求の範囲

1. メソ細孔に加えてマクロ細孔を併せ持つ無機系多孔質体を製造する方法であって、
- 5 (i) ソルーゲル反応触媒成分を含有する水溶液に、鑄型成分として両親媒性物質を溶かして均一溶液を調製する工程、
(ii) 該均一溶液に、加水分解性の官能基を有する無機低分子化合物を添加しソルーゲル反応を行わせて、溶媒に富む溶媒リッチ相と、ソルーゲル反応により前記無機低分子化合物から生成した無機酸化物重合体であって、前記両親媒性物質
10 から成る鑄型成分の表面上に固着した無機酸化物重合体に富む骨格相とから成る、連続した3次元網目構造のゲルを形成する工程、
(iii) 該ゲルを乾燥して前記溶媒リッチ相から溶媒を蒸発除去することによりマクロ細孔を形成する工程、および
(iv) 乾燥後のゲルから熱分解または抽出により前記鑄型成分を除去すること
15 により前記骨格相内にメソ細孔を形成する工程、
を含むことを特徴とする方法。
2. 無機酸化物重合体が、シリカおよび／または有機官能基含有シロキサン重合体であることを特徴とする請求項1に記載の無機系多孔質体の製造方法。
3. ソルーゲル反応工程(ii)を少なくともその反応初期において酸性領域で行ない、且つ、該ソルーゲル反応において触媒成分を含有する水の量が反応系中のシリカ 1.0 g (無水シリカ換算重量として) に対して 2.0 g ~ 40.0 g の範囲にあるようにすることを特徴とする請求項2に記載の無機系多孔質体の製造方法。
20

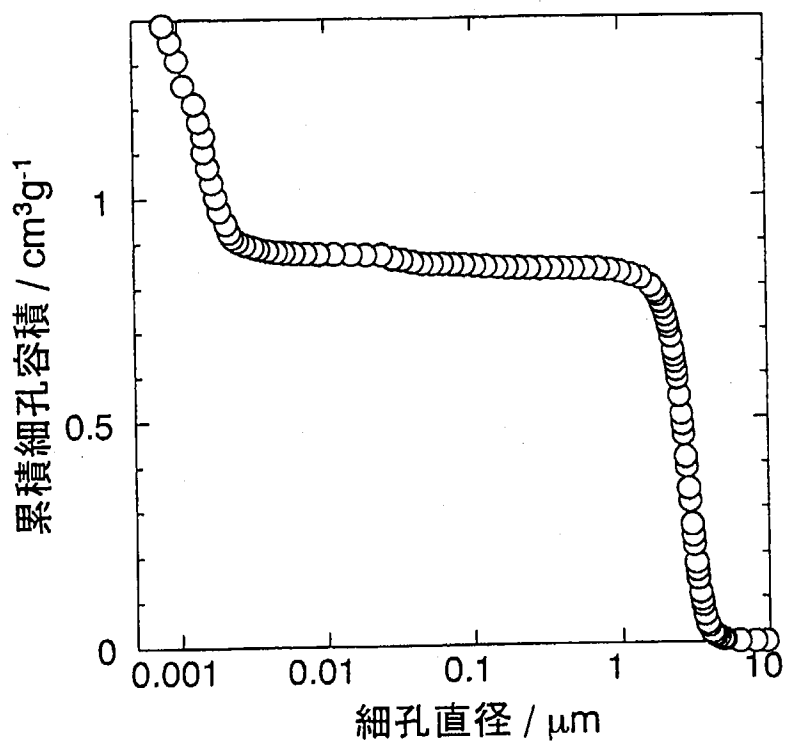
第1図



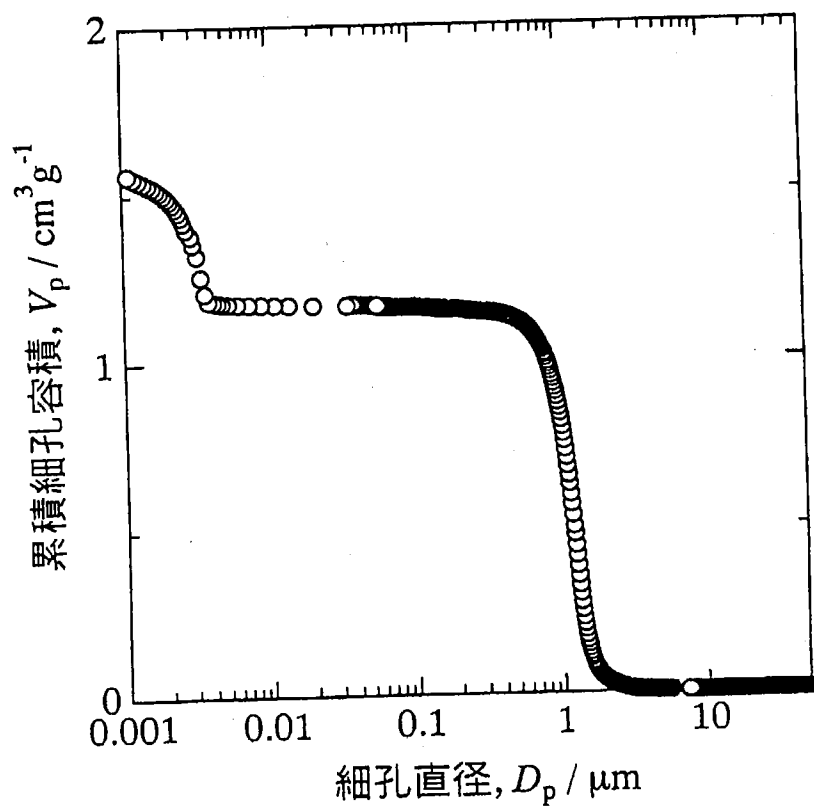
第2図



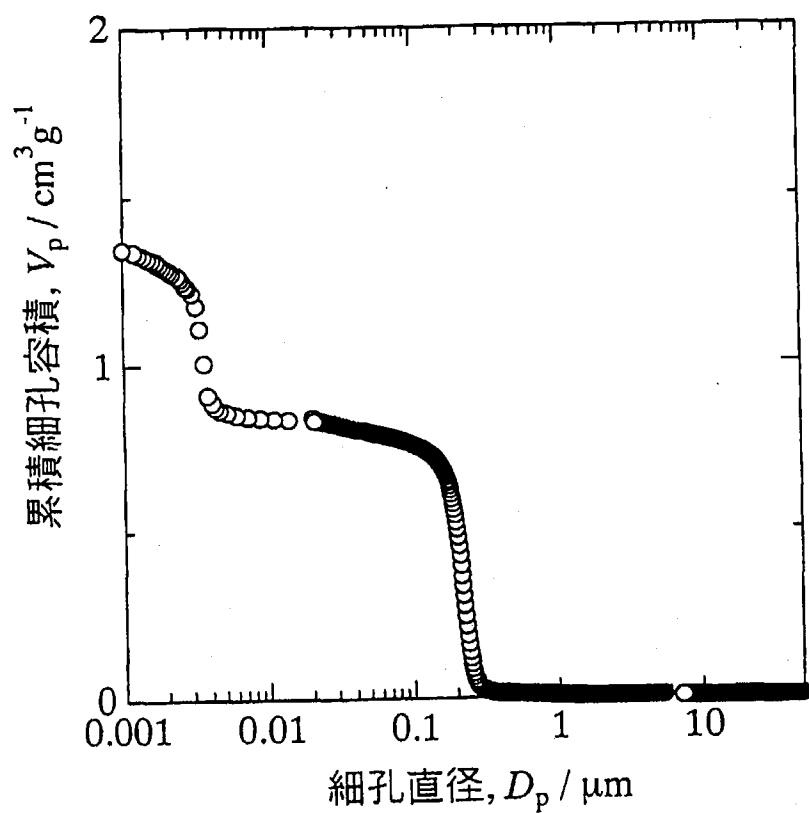
第3図



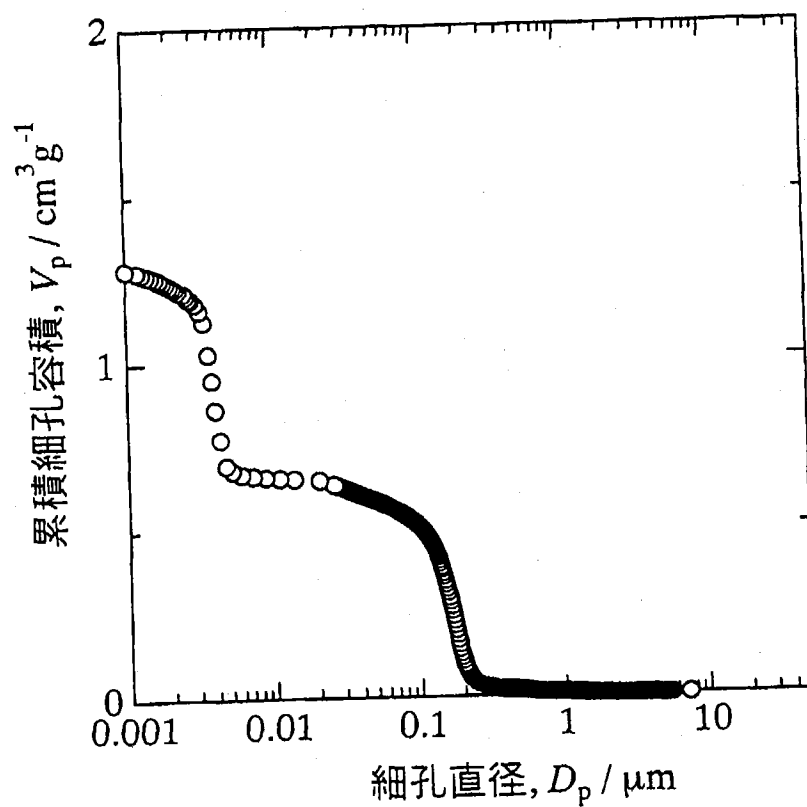
第4図



第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01B33/00-33/193Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-36109 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 09-227113 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 02 September, 1997 (02.09.97), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 10-328558 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 15 December, 1998 (15.12.98), Full text (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 September, 2002 (20.09.02)Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-182144 A (Zaidan Hojin Fine Ceramics Center), 07 July, 1998 (07.07.98), Full text (Family: none)	1-3
A	US 6174512 B1 (Director-General of Agency of Industrial Science and Technology(JP)), 16 January, 2001 (16.01.01), Whole document & JP 11-278825 A Full text	1-3
A	US 6054111 A (Max-Planck-Gesellschaft Zur Forderung Der Wissenschaften E.V.), 25 April, 2000 (25.04.00), Whole document & JP 10-226514 A Full text & EP 858969 A1 & DE 19705497 A	1-3
A	HONG. Yang et al., Synthesis of mesoporous silica spheres under quiescent aqueous acidic conditions, JORNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 1998, Vol.8, No.3, pages 743 to 750	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C 0 1 B 3 3 / 1 2

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-36109 A (三菱重工業株式会社) 1998. 02. 10, 全文参照 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 09-227113 A (工業技術院長) 1997. 09. 02, 全文参照 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 10-328558 A (株式会社豊田中央研究所) 1998. 12. 15, 全文参照 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 09. 02

国際調査報告の発送日

08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-182144 A (財団法人ファインセラミックスセンター) 1998. 07. 07, 全文参照 (ファミリーなし)	1-3
A	US 6174512 B1 (DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY(JP))2001. 01. 16 , whole document & JP 11-278825 A, 全文参照	1-3
A	US 6054111 A (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V.) 2000. 04. 25, whole document & JP 10-2265 14 A, 全文参照 & EP 858969 A1 & DE 19705497 A	1-3
A	HONG. YANG et. al, Synthesis of mesoporous silica spheres under quiescent aqueous acidic conditions, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 1998, VOL. 8, No. 3, p. 743-750	1-3